### WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

H01J 49/40, B01J 8/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/16949

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

23. April 1998 (23.04.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/05278

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. September 1997

(26.09.97)

DE

(30) Prioritätsdaten:

196 42 261.2

11. Oktober 1996 (11.10.96)

MC, NL, PT, SB).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,

LAND GMBH & CO. K6 [DE/DE]; Bruningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINDHAB, Norbert [DE/DE]; Akazienstrasse 28, D-65795 Hattersheim (DB). MICULKA, Christian [DE/DE]; Gebeschusstrasse 36, D-65929 Frankfurt am Main (DE). HOPPE, Hans-Ulrich [DE/DE]; Amselweg 11, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH-

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR REVEALING A CATALYTIC ACTIVITY BY SOLID MATERIALS

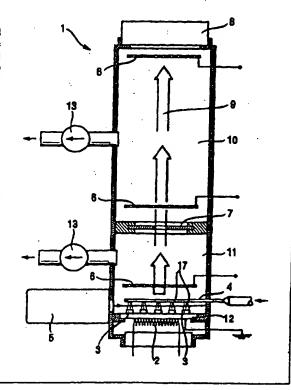
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM ERKENNEN DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT VON FESTSTOP.

#### (57) Abstract

Disclosed is a method for revealing a catalytic activity by solid materials, whereby one one more source materials are reacted in the presence of said solid materials. The method consists in bringing the source materials in contact with the solid materials and analyzing the obtained product(s) using a mass spectrometer, while focussing on the solid materials locally dissolved on the substrate. The inventive method advantageously enables the catalytic activity by solid materials to be revealed in identical conditions, either in a sequence or at the same time.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen, bei dem man ein oder mehrere Edukte in Gegenwart der Feststoffe zur Reaktion bringt, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe voneinander örtlich getrennt auf einem Träger vorliegen, daß man die Edukte mit den Feststoffen in Kontakt bringt, und daß man das oder die entstehenden Produkte mit einem Massenspektrometer bezüglich der Feststoffe auf dem Träger ortsaufgelöst analysiert. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im wesentlichen darin zu sehen, daß nunmehr ein schnelles serielles oder paralleles Erkennen der katalytischen Aktivität von Peststoffen unter identischen Bedingungen möglich ist.



## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	•						
Až.	Albenien	E8	Spenien	LS .	Lesotho	21	Slovenice
AM	Armenion	M	Pinnland	LT	Linnen		Sloveted
AT	Osterreich	VR.	Prankreich	LU ·	Lexemberr	8N	Sonogal
AU	Australien	GA	Gebon	LV	Lettland	82.	Swelland
AZ	Aserbaidechan	GB	Vereinletes Königreich	MC	Monaco	TD	Tiched
BA	Bosnica-Herzegowina	GE	Georgies .	MD	Republik Moldan	TO	Togo .
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadachildatan
BB	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jogoslawische	TM	Turkmenisten
BF	Burkina Paso	CR	Orlechenland		Republik Mazedonien	118	Tirkel
BG	Bulgarien	HU	Ungara	. ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
rj	, Benis	IR	Irland	MEN	Mongolei	UA	'Ukraios
BR	Brasillen	п.	Israel	MR	Meuretanien	UG	Usanda
BY	Belarus	15	[uland	MW	Malawi	US	Vereinigte Stasses von
CA	Kanada	17	Ration	MX	Mex Do		Amerika
C <sub>2</sub>	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NB	Nagar	UZ	Unbekistes
œ	Kongo	KR	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Juscelawico
a	Cote d'Ivoire	XP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Newsceland	ZW	Zimbahwa
CM	Kamerun		Korea	PL.	Polen		•
CN	China	KOR	Republik Korea	PT	Portugal		
æ	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Remânico		
CZ	Techechische Republik	LC	St. Locis	RU	Russische Pädention		
DE	Deutschland	u	Licchtonstehn	8D	Sudan		
DK	Dinemark	LK .	Sri Lenka	8B	Schweden		•
EE.	Estland	LR	1.Deria	8G	Spittin		

1

### Beschreibung

Verfahren und Vorrichtung zum Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen bei dem man ein oder mehrere Edukte in Gegenwart der Feststoffe zur Reaktion bringt.

Verfahren der genannten Art sind dem Fachmann aus industriellen Anwendungen bekannt.

Diese Verfahren haben die Nachteile, daß große Substanzmengen und durch serielle Testung viel Zeit für sich wiederholende Schritte benötigt werden. Im Rahmen der sogenannten "Kombinatorischen Chemie" werden Bibliotheken von Substanzen hergestellt, wobei gleichzeitig viele Substanzen synthetisiert werden, allerdings in geringen Mengen ( P. G. Schultz et al., Science 1995, 1738; Michael J. Natan, J. Am. Chem. Soc. 118, 1996, 8721-8722).

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das mit geringeren Substanzmengen als bisher für ein reines Aktivitätsscreening auskommt und eine schnellere Untersuchung der Feststoffe erlaubt.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Feststoffe voneinander örtlich getrennt auf einem Träger vorliegen, daß man die Edukte mit den Feststoffen in Kontakt bringt und daß man das oder die entstehenden Produkte mit einem Massenspektrometer bezüglich der Feststoffe auf dem Träger ortsaufgelöst analysiert.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren Verfahren zum Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen bei dem man ein oder mehrere Edukte in Gegenwart der Feststoffe zur Reaktion bringt, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe voneinander örtlich getrennt auf einem Träger vorliegen, daß man die Edukte mit den Feststoffen in Kontakt bringt und daß man das oder die entstehenden Produkte mit einem Massenspektrometer bezüglich der Feststoffe auf

dem Träger ortsaufgelöst analysiert.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

Erfindungsgemäß wird zur Analyse ein Massenspektrometer verwendet.

Massenspektrometer lassen eine Analytik bis hin zu wenigen Molekülen zu, auch Substanzgemische und Isotopengemische lassen sich direkt analysieren.

Eine erste bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Feststoffe, bevorzugt mehr als 20, ganz besonders bevorzugt mehr als 100, voneinander getrennt auf einem Träger vorliegen und dadurch gleichzeitig untersucht werden können.

in einer zweiten bevorzugten Ausführungsform können die Feststoffe beheizt oder gekühlt werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß das Massenspektrometer ein TOF-(Time of Flight) Massenspektrometer (Anordnung nach W. C. Wiley and I. H. McLaren Rev. Sci. Instr. 26, 12 1955, 1150-1157). ist. Es kann zur Analyse mit dem Massenspektrometer bevorzugt ein Multi-Channel-Plate-(MCP-) Detektor verwendet werden, besonders bevorzugt ein ortsauflösender MCP-Detektor (MCP-Array mit Phosphorschirm bzw. Fluoreszenzschirm), da dann gleichzeitig die Reaktionen an verschiedenen Stellen des obengenannten Trägers analysiert werden können. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Reaktion in einer ersten Vakuumkammer durchgeführt und die Analyse in einer zweiten Vakuumkammer, wobei beide Kammern durch eine Blende getrennt sind. Dies erlaubt eine erhöhte Beströmungsrate des Trägers, um sicherzugehen, daß genug Edukt mit dem Feststoff in Kontakt gebracht werden kann, ohne den spektroskopischen Untergrund durch Gaszufuhr zu sehr anzuheben. Es kann im Analysenraum oder im Reaktionsraum mittels Vakuumpumpen ein Druck ≤10<sup>-5</sup> mbar, besonders bevorzugt ≤10<sup>-8</sup> mbar, ganz besonders bevorzugt ≤10<sup>-7</sup> mbar, eingestellt werden. Im Reaktionsraum kann der wahre Druck unmittelbar über den Feststoffen je nach B strömung bis zu

Atmosphärendruck vom Vakuum abweichen. Fest Edukt oder Edukt mit besonders geringem Dampfdruck können auch direkt vor Evakuierung des Syst ms durch - vom Fachmann Batch-Verfahren genannten - einmaligen Auftragen mit dem potentiell katalytisch aktiven Feststoff in Kontakt gebracht werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß der oder die einzelnen Feststoffe in einer Menge kleiner als 1 mg, bevorzugt kleiner als 0,1 mg, besonders bevorzugt kleiner als 0,01 mg, ganz besonders bevorzugt kleiner 0.001 mg, vorliegen. Dies ermöglicht ein Aktivitätsscreening an eingangs genannten, literaturbekannten Substanzbibliotheken (Pools).

Als zusätzliche Ausführungsformen der Analyse kann man auch eine Einrichtung zum Fokussieren des Molekularstrahls verwenden, um z.B. in einem ortsauflösenden Detektor die Zuordnung der Reaktionsprodukte zu den einzelnen Trägerpositionen (Feststoffe) durch die Blende zu ermöglichen.

Eine weitere zusätzliche Ausführungsform ist eine fragmentierungsarme Ionisation der Produkte durch Laserpuls (T. Baumert, J. L. Herek, A. H. Zeweil J. Chem. Phys., 99 (6), 1993, 4430-4440), die verhindert, daß Produktmoleküle vor Erreichen des Detektors in leichtere Fragmente zerfallen und so die Produktanalytik verfälschen.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im wesentlichen darin zu sehen, daß nunmehr ein schnelles serielles oder paralleles Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen bei kleinsten Mengen unter identischen Bedingungen möglich ist.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren eignet sich besonders eine Vorrichtung enthaltend eine oder mehrere Vakuumkammern, einen Katalysatorträger und ein Massenspektrometer.

Es eignet sich weiter besonders eine Vorrichtung, die Gegenstand der Erfindung ist, aufweisend eine Vakuumkammer, an der ein Massenspektrometer angeordnet ist und die mindestens einen Eingang für Gas aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß der oder jeder Eingang als Träger für Feststoffe ausgebildet ist und mindestens eine Kapillar aufweist, wobei die Zahl der Kapillar n jede ganz Zahl von 1 bis

mindestens 100 sein kann.

Eine erste besondere Ausgestaltung dieser Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß die oder jede Kapillare einen Durchmesser aus dem Bereich von 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 50 µm hat. Bei geeigneter Wahl von Durchmesser und Länge der Kapillare(n) kann das Gas auch mit Atmosphärendruck und auch mit Überdruck (größer als 1 bar absolut) auf die Feststoffe geleitet werden.

Eine zweite besondere Ausgestaltung dieser Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß der oder jeder Träger die Form einer Platte hat und zu dem Detektorteil des Massenspektrometers in einem Winkel von 30 bis 60°, bevorzugt 45° geneigt ist.

Im folgenden wird eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand der in den Figuren 1 und 2 dargestellten Skizze der erfindungsgemäßen Vorrichtungen näher erläutert, ohne daß dadurch beabsichtigt ist, die Erfindung in irgendeiner Weise zu beschränken.

Die Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, Fig. 2 eine Prinzipskizze eines Beispiels einer Anordnung zur ortsauflösenden Analyse, Fig. 3 das Massenspektrum einer Beispielmessung.

Die Vorrichtung 1 weist zwei Hochvakuumkammern 10,11 auf, von denen vor allem die Kammer 11 nicht immer auf Hochvakuum evakuiert zu sein braucht. Die Evakuierung erfolgt mittels Pumpen 13. Die Feststoffe 3 befinden sich auf einem Träger 12, der mit einer Heizung 2 ausgerüstet ist. Die Feststoffe 3 liegen voneinander räumlich getrennt vor, z.B. in Form von Filmflecken. Weiter ist eine Eduktgemischkapillare 4 mit mehreren Öffnungen zur Beströmung der Feststoffe 3 mit gasförmigen Edukten 17 vorhanden, eln Ionisations-Laser 5, gepulste Beschleunigungselektroden 6 und eine Blende 7, die im Zusammenwirken einen Molekular(-ionen-)strahl 9 erzeugen, der mit einem MCP-Detektor 8, analysierbar ist. Die übliche Elektronik zur Steuerung und Datenerfassung ist nicht aufgeführt.

Durch die Eduktgemischkapillare 4 wird ein gasförmiges Eduktgemisch 17 auf die zu unt rsuchenden F ststoffe 3 geleitet, di sich in der Hochvakuumkammer 11

befinden. Dabei ist es günstig, daß die Kapillaröffnungen sehr nahe an den Feststoffpositionen des Trägers 12 positioniert sind. Dadurch kann der wahre Druck unmittelbar an den Feststoffen 3 beträchtlich vom Hochvakuum abweichen, je nach Eduktstrom 17 bis auf Atmosphärendruck. Durch den Kontakt der Edukte 17 mit einem katalytisch aktiven Feststoff 3 entsteht ein Produkt oder ein Produktgemisch, das (im speziellen Fall) durch den gepulsten Laser 5 ionisiert wird. Der über die gepulsten (Trigger-) Elektroden 6 beschleunigte, ionisierte Molekularstrahl 9 wird im MCP-Detektor 8 detektiert. Unterschiedliche Masse erzeugt unterschiedliche Flugzeit woraus man in bekannter Weise ein herkömmliches Massenspektrum erhält.

Im Fall der besonderen Ausgestaltung gemäß Fig.2 sind Blende 7 und Träger 12 vereinigt. Das Produktgemisch gelangt durch Kapillaren 14, die sich in der Blende 7 (dem Träger 12) befinden und in den Feststoffen fortgesetzt sind und die einen genügend hohen Druckabfall zwischen den Kammern 10,11 erzeugen, in die Kammer 10 zur Analyse. Der Detektor 8 weist mehrere Kanāle 15 auf, die mittels eines Blendensystems 16 den Positionen der Feststoffe 3 auf dem Träger 12 zugeordnet sind. Infolge der geneigten Anordnung der Blende 7 relativ zum Detektor 8 kann über die um  $\Delta X$  unterschiedlichen Abstände der einzelnen Festoffpositionen aus der daraus resultierenden, um  $\Delta t$  unterschiedlichen Flugzeit t der einzelnen lonen ebenfalls auf die Position des zum detektierten Signals gehörigen Feststoffs 3 geschlossen werden. Eine andere Möglichkeit, die Position zu bestimmen, ist, die einzelnen Feststoffpositionen, d.h. die Ausgänge der jeweiligen Kapillaren 14 einzeln mit dem Laser zu ionisieren.

Das nachfolgend beschriebene Experiment demonstriert bezugnehmend auf Fig. 2 beispielhaft die vorzüglichen Eigenschaften der Erfindung.

Ein bekannter Katalysator (Sohio-Kat zur Acrolein-Synthese durch Luftoxidation von Propen) wurde auf einem Träger (12,7) über eine kurze Kapillare (14) mit einem Durchmesser zwischen 10-50 µm direkt mit einer Vakuumkammer (10) verbunden, so daß der Katalysator (3) mit etwas Überdruck mit einem Eduktgemisch 17 aus

6

30,2 Vol. % Propylen 2.5 15,2 Vol. % Sauerstoff 4.5 Rest Stickstoff 5.0

begast werden konnte, ohne daß der Detektor durch den Gashintergrund gesättigt wurde. Geheizt wurde die ganze Halterung von außen mit einem Platindrahtwendel (2) mit Konstant-Speisespannung, unter der Kontrolle eines handelsüblichen Thermoelements.

Zur Anregung wurde ein Titan-Saphir-LASER (5) mit CPA-Verstärkung verwendet, der über eine Linse (nicht gezeigt) auf die Kapillaröffnung in Kammer 10 gelenkt wurde. Detektiert wurde mit einer 1-Zoll-MCP-PLATE, die Flugzeit wurde mit einem handelsüblichen GHz-Oszilloskop registriert.

Mit bekannten Restgas-Massen wurde die TOF-Massen-Korrelation im Bereich von 0 - 60 amu (atomic mass unit) geeicht:

$$m \approx k \cdot t^2$$

$$k = Eichkonstante in$$
  $\frac{amu}{\mu s^2}$   $mit k \sim 1$ 

X = Abstand zwischen ionenquelle und Detektor

Während das Produktsignal (Acrolein) während der Begasung um Größenordnungen über dem Hintergrund des Restgasspektrums lag, konnte ein relativ schnelles Abklingen nach Abschaltung der Begasung bestimmt werden. Die Fig. 3 zeigt den Vergleich der kleinsten noch über dem Restgas zweifelsfrei nachweisbaren Produktanteil 10 Sekunden nach Begasungsstop (unteres Spektrum) und dem Restgasspektrum (oberes Spektrum). So kann die Begasung auch zur (langsameren) Ortsauflösung genutzt werden.

### Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen bei dem man ein oder mehrere Edukte in Gegenwart der Feststoffe zur Reaktion bringt, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe (3) voneinander örtlich getrennt auf einem Träger (12) vorliegen, daß man die Edukte (17) mit den Feststoffen (3) in Kontakt bringt und daß man das oder die entstehenden Produkte mit einem Massenspektrometer (8) bezüglich der Feststoffe (3) auf dem Träger (12) ortsaufgelöst analysiert.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man zur Analyse ein TOF-Massenspektrometer verwendet.
- 3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einer ersten Vakuumkammer (11) durchführt und die Analyse in einer zweiten Vakuumkammer (10), wobei beide Kammem durch eine Blende (7) getrennt sind.
- 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Raum zur Analyse der Produkte oder im Reaktionsraum ein Druck ≤10<sup>-5</sup> mbar eingestellt wird.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse an einzelnem Feststoff weniger als 1 mg beträgt.
- 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse an einzelnem Feststoff weniger als 0,1 mg beträgt.
- Verwendung einer Vorrichtung (1) enthaltend eine oder mehrere
   Vakuumkammern (10,11), einen Katalysatorträger (12) und ein
   Massenspektromet r (8) zur Durchführung des V rfahrens nach inem oder

8

m hreren der Ansprüche 1-6.

- 8. Vorrichtung, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, aufweisend eine Vakuumkammer (10), an der ein Massenspektrometer (8) angeordnet ist und die mindestens einen Eingang für Gas aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß der oder jeder Eingang als Träger (12) für Feststoffe (3) ausgebildet ist und mindestens eine Kapillare (14) aufweist.
- 9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die oder jede Kapillare (14) einen Durchmesser aus dem Bereich von 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 50 µm hat.
- 10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der oder jeder Träger (12) die Form einer Platte hat und zu dem Detektorteil des Massenspektrometers (8) in einem Winkel von 30 bis 60°, bevorzugt 45° geneigt ist.

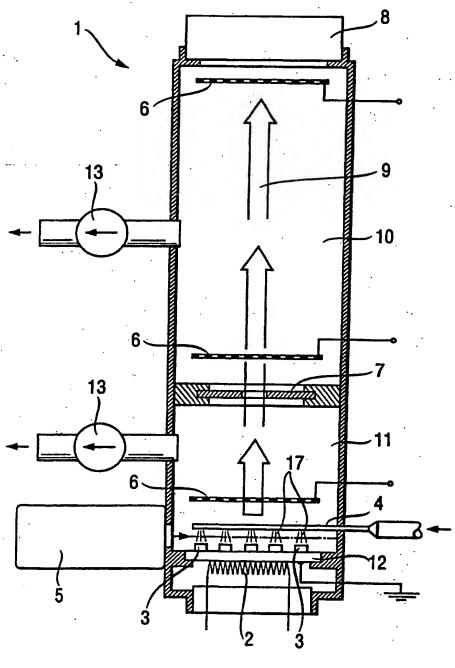
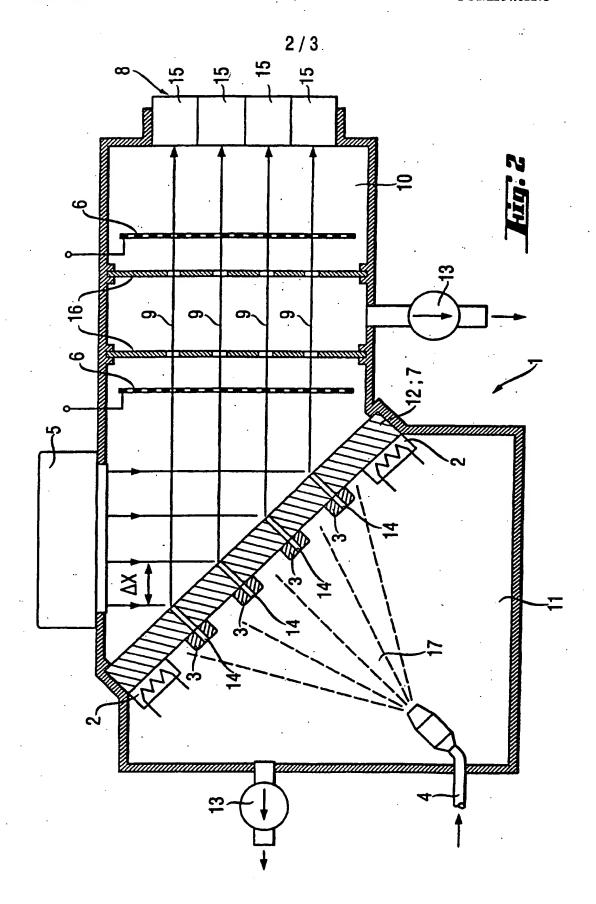
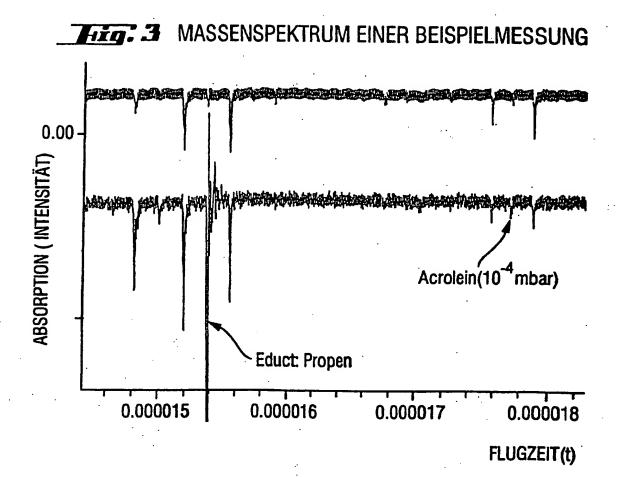


Fig. 1





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter mail Application No PCT/EP 97/05278

			rui/Er 9//052/8
IPC 6	SUFICATION OF SUBJECT MATTER H01J49/40 B01J8/00		
A		·	
	to International Patent Classification (IPC) or to both national c S SEARCHED	lassification and IPC	
	documentation searched (classification system followed by class	saification symbols)	
IPC 6	H01J B01J		
Document	edion searched other than minimum documentation to the exten	that such documents are include	d in the fields searched
		-	
Electronic	data base consulted during the international search (name of c	late base and, where practical, se	arch terms used)
			· ·
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of t	he relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN	1,7	
	vol. 009, no. 037 (P-335), 16	rebruary	•
	-& JP 59 178358 A (HIROYOSHI	INOUE), 9	
A	October 1984, see abstract		1
~	see abstract		<b>8</b> .
A	EP 0 266 334 A (MONSANTO CO) 4 May 1988 see abstract		1,7,8
A	US 5 498 545 A (VESTAL MARVIN	1,7,8	
	see column 9, last paragraph - paragraph 3	column 10.	
. [	April Children		
	•	,	
1			
	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family memb	ore are listed in annex.
	egories of cited documents :	To later document published	after the international filing date
CONSIDE	nt delining the general state of the art which is not red to be of particular relevance		n conflict with the application but principle or theory underlying the
RED GRISH		"X" document of particular mi	overnment the officered by a settle of
WINCH #	t which may throw doubts on priority claim(s) or clied to establish the publication date of another	involve an inventive step	when the document is taken alone
nemusob °C	or other special reason (as specified) It reterring to an orel distingure, use, exhibition or		evance; the claimed invention involve an inventive stap when the
const we	eens t published prior to the international filing date but	ments, such combination in the art.	ith one or more other such docu- being obvious to a person skilled
INTER CUE	n the phony date claimed	"&" document member of the	same patent family
ate of the ac	tual completion of theirtemational search	Date of mailing of the inte	rnational search report
9 1	December 1997	23/12/1997	
ame and ma	illing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentisen 2 Nt 2280 HV Ribnijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,		
	Fax: (+31-70) 340-3018	Hulne, S	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

formation on patent family members

Internal Application No PCT/EP 97/05278

Patent document cited in search repor	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0266334	A 04-05-88	DE 3787436 DE 3787436 JP 63126538 JP 6281623 JP 6198161 US 5009849 US 5264183	T 27-01-94 A 30-05-88 A 07-10-94 A 19-07-94 A 23-04-91
US 5498545	12-03-96	AU 2960895 / EP 0771470 / WO 9603768 /	A 07-05-97

C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter onales Aktenzeicher PC7/EP 97/05278

		PCI/EP 97/0	5278
ÎPK ê	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES H01J49/40 B01J8/00		
Nach der	Internationalen Patentidessifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifi	kation und doe 1514	
B. REC	ERCHIERTE GEBIETE		
Recherch IPK 6	iertar Mindesiprütstoff (Klasalfikationasystem und Klasalfikationasymbole) HO1J BO1J		
	HOIJ BOIJ		
Recherch	ierte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, sowei	diese unter die recherchierten Geblete tolle	
Während	der Internationalen Recherche konsultiarts elektronische Datenbank (Name	der Datenbank und evti. venwendete Sucht	oceriffe)
			- Galej
			•
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Ketegorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der	in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN		1.7
	vol. 009, no. 037 (P-335), 16.Febru -& JP 59 178358 A (HIROYOSHI INOUE	ir 1985	
	9.0ktober 1984.	<b>'·</b>	
Α	siehe Zusammenfassung		8
A	EP 0 255 224 A (MONCANTO DO) 4 11 1		•
•	EP 0 266 334 A (MONSANTO CO) 4.Mai : siehe Zusammenfassung	.988	1,7,8
A	US 5 498 545 A (VESTAL MARVIN L) 12.	März	1,7,8
	siehe Spalte 9, letzter Absatz - Spa 10, Absatz 3	lte	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
- 1	•	1	
J		1	·
ł		·	
- !		1	•
	· · ·		
entite		Siehe Anhang Patentfamilie	
Besondere Veröffent	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "T" Sp tilchung, die den allgemeinen Stand der Technik deliniert, od	itere Veröffentlichung, die nach deminternation	onalen Anmeldedatum
SECOND COMP	this descenders bedeutsam anzumehen les	meldung night kniligiert egoglem eine eine	ust und mit der
THE RESERVE	octument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Th	sons angegeben ist.	Dr zugrundellegenden
veronent scheine	lichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweileihaft er- n zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdetum einer	öffentlichung von besonderer Bedeutung; die nn ellein aufgrund dieser Veröffentlichung nic inclarischer Tätinkelt bescher Veröffentlichung nic	beenspruchte Erfindung
soli ode	die aus einem anderen besonderen Veröffentlichung belegt werden "Y" Ver	Offentichung von besonderen Bestellig wer	
Veröffent	fiching die eich auf eine mündlich vor . We	rden, wenn die Verfiffentlich und mitstere auf	AND DOMESTICAL
Veröttent/	ichung, die vor dem internationalen Anmakrischen aber and	se Verbindung für einen Fachmenn nahellen	ng gebracht wird und
COINT DOG	rispruchten Prioritatsdatum varöftentlicht worden ist "a" Ven	Stentlichung, die Mitglied derseiben Patentian	ndile lat
	Ab	sendedatum des Internationalen Recherchent	periotits
	Dezember 1997	23/12/1997	
ne und Por	stanschrift der Internetionalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	ollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni. Frx: (+31-70) 340-3016	Hulne, S	
			. 1

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichs

. die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nates Attenzeichen
PCT/EP 97/05278

Im Docks at a tax			LF 97/052/8
Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentiamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0266334 A	04-05-88	DE 3787436 D DE 3787436 T JP 63126538 A JP 6281623 A JP 6198161 A US 5009849 A US 5264183 A	21-10-93 27-01-94 30-05-88 07-10-94 19-07-94 23-04-91 23-11-93
US 5498545 A	12-03-96	AU 2960895 A EP 0771470 A WO 9603768 A	22-02-96 07-05-97 08-02-96

# Europäisches Patentregister Online - Ergebnisse

Datenbank zuletzt aktualisiert am 17-04-2003 (dd-mm-yyyy)

Zurück zur Suchmaske

Ansicht

auswählen: Alle in Regel 92 und EPIDOS genannten Angaben

Letztes Ereignis

Prüfungsbescheid oder

Antwort

Eingangsdatum

03-03-2003

Veröffentlichungsnummer, Veröffentlichungsart und Veröffentlichungsdatum

EP0938742 A1 23-04-1998 [1999/35] WO9816949 23-04-1998 [1999/35]

Anmeldenummer und Anmeldedatum

EP19970943906 (97943906.4)

Date of filing

26-09-1997 [1999/35] WO1997EP05278

Veröffentlichungsdatum des Recherchenberichts

Date of international

search report

23-04-1998

International Searching

Authority

Prioritätsnummer, Prioritätsdatum und Nummer des Patentblatts

DE19961042261 11-10-1996 [1999/35]

Klassifikation (IPC) und Nummer des Patentblatts

H01J49/40, B01J8/00 [1999/35]

Benannte Staaten

AT , BE , CH , DE , FR , GB , IT , LI , NL [1999/35]

Bezeichnung der Erfindung in englischer Sprache

METHOD AND DEVICE FOR REVEALING A CATALYTIC ACTIVITY BY

SOLID MATERIALS [1999/35]

Bezeichnung der Erfindung in französischer Sprache

PROCEDE ET DISPOSITIF DE MISE EN EVIDENCE D'UNE ACTIVITE

CATALYTIQUE DE MATIERES SOLIDES [1999/35]

Bezeichnung der Erfindung in deutscher Sprache

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM ERKENNEN DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT VON FESTSTOFFEN [1999/35]

Benannte Staaten, Name und Anschrift des Anmelders und Nummer des Patentblatts

FOR ALL DESIGNATED STATES

Degussa AG

40474 Düsseldorf/DE [2002/22]

Name und Anschrift des Erfinders und Nummer des Patentblatts

01 / WINDHAB, Norbert / Akazienstrasse 28 / D-65795 Hattersheim / DE 02 / MICULKA, Christian / Gebeschusstrasse 36 / D-65929 Frankfurt am

03 / HOPPE, Hans-Ulrich / Amselweg 11 / D-65929 Frankfurt am Main / DE

[1999/35]

Name und Anschrift des Vertreters und Nummer des Patentblatts

Ackermann, Joachim, Dr.

Postfach 11 13 26

60048 Frankfurt am Main/DE [2001/15]

Sprache der Anmeldung

DE

Verfahrenssprache

Standort der Akte und Faxnummer für Anträge auf Akteneinsicht

Application is treated in

(/fax-nr)

MUNICH/(+49-89) 23994465

PCT: Für den Eintritt in die regionale Phase vorgenommen Handlungen

Acts performed for entry

into the regional phase - National basic fee paid 11-05-1999

- Designation fee(s) paid

11-05-1999

- Examination fee paid

11-05-1999 11-05-1999 Prüfungsverfahren

Date of request for

preliminary examination 08-05-1998

request for examination 11-05-1999 [1999/35]

Examination report(s) A.96(2), R.51(2)

date dispatch/time-

limit/reply

14-08-2002/M06/24-02-2003

Jahresgebühren

Renewal fee A.86 (patent

year / paid)

03/30-09-1999 04/02-10-2000 05/01-10-2001 06/22-08-2002

Bei der europäischen Recherche angeführte Dokumente

[] See references of WO 9816949A1

Bei der internationalen Recherche angeführte Dokumente

EP0266334 A [A]; US5498545 A [A]; JP59178358 A [X]

[X] PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 037 (P-335),

16.Februar 1985 - 4 JP 59 178358 A (HIROYOSHI INOUE),

9.Oktober 1984,

[Ende der Daten]

Zurück zur Suchmaske 24-04-2003 09:32:07